

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-108289

(43)Date of publication of application : 25.04.1989

(51)Int.Cl.

C09K 3/10

C08K 3/04

C08L 23/16

(21)Application number : 62-265238

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 22.10.1987

(72)Inventor : SUGAWARA HIROSHI

(54) SEALING PART FOR HYDRAULIC CYLINDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a sealing part which stably exhibits an excellent sealing function for a long period of time, by molding a composition comprising a particular diene copolymer, carbon black, and a peroxide so as to have a particular extract content.

CONSTITUTION: This sealing part is formed by a rubber compsn. mainly composed of 100pts.wt. ethylene- α -olefin-diene copolymer rubber, 30W80pts.wt. carbon black, and 1.0W5.0pts.wt. peroxide. The carbon black has a particle diameter of 25W55 μ m, and the benzene extract content of a molded rubber composition is 10wt.% or less. The ethylene- α -olefin-diene copolymer rubber is one satisfying the requirements that (i) the ethylene content and the Money viscosity are 50W60wt.% and 35W60, respectively, (ii) the cyclohexane insoluble content of the ethylene- α -olefin-diene copolymer is 5W10wt.%, and (iii) the composition distribution of ethylene is represented by A.

エチレンの組成分率が、分子量分率の90%
の範囲でポリマー中におけるそれぞれのエ
チレン含有量を高分子量側から、低分子量
側からとしたとき、90%重量比で、エチレン
の含有量が

A

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-108289

⑮ Int. Cl.⁴

C 09 K 3/10
C 08 K 3/04
C 08 L 23/16
C 09 K 3/10

識別記号

CAM
KDZ

庁内整理番号

C-6926-4H

⑬ 公開 平成1年(1989)4月25日

7224-4J

Q-6926-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 液圧シリンダー用シール部品

⑯ 特 願 昭62-265238

⑰ 出 願 昭62(1987)10月22日

⑱ 発 明 者 菅 原 浩 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内

⑲ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 液圧シリンダー用シール部品

2. 特許請求の範囲

1. エチレン- α オレフィン-ジエン共重合体
ゴム100重量部、カーボンブラック30~80重量部、
パーオキサイド1.0~5.0重量部を主成分とする
ゴム組成物で形成されてなる液圧シリンダー用シ
ール部品において、該カーボンブラックの粒子径
が25ミリミクロン以上55ミリミクロン以下であり、
かつ成型されたゴム組成物の沸騰ベンゼン中抽出
分が10重量%以下であり、かつ前記エチレン- α
オレフィン-ジエン共重合体ゴムが次の(i)(ii)
(iii)の要件

- (i) エチレン含量50重量%以上、65重量%未満、
 α -オレフィン含量35重量%以上、50重量
%未満、ムーニー粘度35~60
- (ii) エチレン- α オレフィン-ジエン共重合体
のシクロヘキサン不溶分が5~10重量%
- (iii) エチレンの組成分布が、分子量分布の両側
20重量%ポリマー中におけるそれぞれのエ

チレン含有量を高分子量側 C_H 、低分子量
側 C_L としたとき、9.0重量% $> C_H - C_L$
 > 5.0 重量%

を満たすことを特徴とする液圧シリンダー用シール
部品。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、自動車の液圧ブレーキおよび液圧
クラッチシステムのマスターシリンダー、ホイー
ルシリンダー中のゴムカップ及びディスクブレー
キシステムのディスクシール等の液圧シリンダー
用シール部品に関する。

(従来の技術)

従来、上記シール部品の構成材料としては天然
ゴムやスチレン-ブタジエンゴム(SBR) が用いら
れていたが、近年エンジンルームの高温化及びブ
レーキ液の高沸点化に伴ない、むしろ、エチレン
- α オレフィン-ジエン共重合体ゴム(EPDM) が主
流になりつつある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、EPDMはその性質から大量生産における混練性が悪く、特にロール混練性に劣る。それがため、ゴムムーニー粘度を低下させ、上記の欠点をカバーする方策がとられるが、ムーニー粘度を低下させることはEPDM分子量を低くすることであり、物性の低下は免れ得ない。一方で、EPDMシール部品には、長期にわたり、安定でシール機能に優れるというニーズがある。

本発明者はこのニーズを満足せしめるEPDMシール部品を得るためには、混練性を良好にしつつ、かつ、耐ヘタリ性を改善すればよいことを確かめた。しかし、よく知られているように、耐ヘタリ性を改良するためには、EPDMの分子量を高くし、分子量分布をシャープにするという前記の混練性の改善策とは相反する方策をとらねばならず、この方法を採用すると、EPDMの混練成形性が悪くなり、コストアップにつながるばかりではなく、分散不良等の重大な欠陥を生じる可能性があるという問題点がある。

チレン含有量を高分子量側 C_H 、低分子量側 C_L としたとき、 $9.0 \text{ 重量}\% > C_H - C_L > 5.0 \text{ 重量}\%$

を満たすことを特徴とする。

上記EPDMポリマーは不活性溶剤中に適当な触媒の存在下でエチレン、 α オレフィンさらにジエンを導入して常圧又は若干の加圧下で重合させて得られる。上記 α -オレフィンとしては通常プロピレンを用いるが、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン等でも良い。

また上記ジエン成分の例としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-

(問題点を解決するための手段)

この発明は上述の相反する性能のバランスを両立させたものである。すなわち本発明の液圧シリンダー用シール部品は、エチレン- α オレフィン-ジエン共重合体ゴム100重量部、カーボンブラック30~80重量部を主成分とするゴム組成物で形成されてなる液圧シリンダー用シール部品において、該カーボンブラックの粒子径が25ミリミクロン以上55ミリミクロン以下であり、かつ成型されたゴム組成物の沸騰ベンゼン中抽出分が10重量%以下であり、かつ前記エチレン- α オレフィン-ジエン共重合体ゴムが次の(i)(ii)(iii)の要件

- (i) エチレン含量50重量%以上、65重量%未満、 α -オレフィン含量35重量%以上、50重量%未満、ムーニー粘度35~60
- (ii) エチレン- α オレフィン-ジエン共重合体のシクロヘキサン不溶分が5~10重量%
- (iii) エチレンの組成分布が、分子量分布の両側20重量%ポリマー中におけるそれぞれのエ

クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン-2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロベニル-2,2-ノルボルナジエン、1,3,7-オクタトリエン、1,4,9-デカトリエンのようなトリエンを例示することができる。これらの中でも、好ましいポリエンは環状非共役ジエンおよび1,4-ヘキサジエン、とにわけジシクロペンタジエン又は5-エチリデン-2-ノルボルネンである。

用いる架橋剤はパーオキサイドが望ましく、特に、特開昭60-149645号公報で規定されるベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイドが望ましいが特定されるものではない。

前記方法で得られるEPDMポリマーの中で、この発明を達成するためには、下記の要件を満たす必要がある。

- (i) エチレン含量：50重量%以上65重量%未満
65重量%以上ではポリエチレンによる結

晶が生成してヘタリ性が悪くなり、また50重量%より低いと耐熱老化性が著しく悪くなる。

(ii) ムーニー粘度：35～60

60より高いと混練性が悪くなり、また35より低いと引張強さ等が著しく悪化する。

(iii) シクロヘキサン不溶分：5～10重量%

10重量%より高いとポリエチレン分が多くなりすぎ、結晶性を持ちヘタリ性が悪くなり、また5重量%より低いと混練性が悪化する。

(iv) エチレン組成分布： $9.0 > C_H - C_L > 3.0$ 重量%

9.0重量%より高いとポリエチレンによる結晶性が現われヘタリ性が悪化し、また5.0重量%より低いと混練性が悪くなる。

(v) 用いるカーボンブラックの平均粒子径は25ミリクロン～55ミリクロンであること。平均粒子径が25ミリクロン以下ではEPDMへの分散性が悪く、本発明による効果を発

揮できない。一方、55ミリクロン以上では液圧シリンダー用シール部品に要求される機能(引張強さ、伸び)を満足出来ない。

(vi) カーボンブラック量は30～80重量部。

30重量部以下では硬さ、引張強さ等の要求性能を満足しない。一方、80重量部以上では耐ヘタリ性が低下するため、本発明の効果を発揮出来ない。

(vii) 沸騰ベンゼン中における抽出が10重量%以下であること。

ベンゼン中における抽出分が10重量%よりも大きいゴム組成物は、架橋が不十分で耐ヘタリ性に劣り、さらにブレーキ液による抽出作用により、シールが収縮するため、本発明の効果を充分に発揮出来ない。

(viii) パーオキサイド量は1.0～5.0重量部。

パーオキサイド量が1.0重量部以下では架橋が不十分で耐ヘタリ性に劣る。一方5.0重量部以上ではシール部品に必要な引張強さ、伸び等が満足出来ない。また、炭酸カ

ルシウム、シリカ等の白色系充填材は10重量部以下が特に好ましい。これ以上では耐ヘタリ性を著しく悪化させる。

ここで特に重要なのは(iii)及び(iv)項である。本項は共に、EPDM中のポリエチレン組成分布にかかわる項である。本発明に依るEPDMポリマーは高分子量側にポリエチレンが多く含有している必要があり、これがため、シクロヘキサン不溶分及び組成分布が生ずる。このポリエチレンリッチポリマーが適量含まれていると、耐ヘタリ性を維持しつつ混練性能を向上させることができる。混練性が向上するのは、混練温度(90℃～140℃)ではポリエチレンリッチポリマーが溶解し、ゴム生地が柔化するためと考えられる。この組成分布を意識してエチレン- α オレフィン-ジエン共重合体にもたせることに依り、耐ヘタリ性に優れ、キズ付き性等にも優れた混練良好な液圧シリンダー用シール部品を成形させることができる。

さらに、この発明においてはEPDMポリマーを2種類のEPDMのブレンドで用いても良く、混練性能

と耐ヘタリ性のバランスに優れたシール部品を成形することが可能となる。2種類のEPDMを用いる場合には、第1のEPDM(EPDM1)及び第2のEPDM(EPDM2)が下記要件(イ)、(ロ)および(ハ)を満たすことが特に好ましい。

(イ) EPDM1のエチレン含量を C_1 とし、EPDM2のエチレン含有量を C_2 とした時 $|C_2 - C_1| \leq 12$ 重量%であること。

(ロ) C_1 および C_2 が共に50重量%以上70重量%以下であること。

(ハ) エチレンの組成分布が、分子量分布の両側20重量%ポリマー中におけるそれぞれのエチレン含有量を高分子量側 C_{H1} (EPDM1)、 C_{H2} (EPDM2)、低分子量側 C_{L1} (EPDM1)、 C_{L2} (EPDM)とした時、以下を満足する。

$$|C_{H1} - C_{L1}| \leq 12.1 \text{重量\%}$$

$$|C_{H2} - C_{L2}| \leq 12.1 \text{重量\%}$$

(実施例)

以下この発明を実施例および比較例により説明する。

実施例1～5, 比較例1～5

エチレン- α オレフィン-ジエン共重合体は第1表に示すものを用い、下記に示すゴムの基本配合に従い実施例1～5および比較例1～5のゴム組成物を作製した。この時の $C_H - C_L$ はゲルパーミューションクロマトグラフィー(溶媒:オージクロルベンゼン)により測定した分子量分布に基づき分子量ごとに分別して赤外線分光光度計に依り求めた。

ゴムの基本配合

配合成分	配合量(重量部)
EPDM	100
FEF カーボンブラック (粒径40～50ミリミクロン)	45
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
ジクミルペルオキシド [*] (但し、40%含有物)	6

* 1 パークミルD-40、日本油脂(株)製、商品名

上記配合の各ゴム組成物を混練した後、トランスファー成形により、リング状のマスターシリン

ダー用カップを得た(加硫温度 170℃×10分)。また、混練性はロール巻き付き性を判定することが評価し、カーボン分散の程度は製品を鋭利な刃でカットした後、その断面を光学顕微鏡(100倍)で観察して判定した。

これらを下記の条件で、作動耐久性試験を行い、締代低下率を測定した。

(条件)

(イ) 試験液: DOT3ブレーキ液(グリコール系)

(ロ) 耐久温度: 120℃

(ハ) ストローク速度: 1500回/時

(ニ) 時間: 100 時間

締代=ピストン組付時カップ外径-シリンダー内径

締代低下率=(初期締代-耐久後締代)/初期締代

製品と同一条件でテストピースも作成し、下記の項目の物性試験を行った。得た結果を第1表に併記する。

(a) 常態物性: 硬さ (H_s)	} JIS K 6301 に準拠
伸び (E_s)	
引張強さ (T_s)	

(b) 圧縮永久歪 JIS 法

JIS K 6301に準拠し、120℃×22時間の条件下で測定する。

(c) 圧縮永久歪 N法

120℃で22時間熱処理した後テストピースを圧縮した状態で、室温にて22時間放置した後測定する。尚本試験法は本発明らが考案したものである。

第 1 表

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
エチレン含量 (重量%)	55	55	55	60	65	57	65	72	59	69
プロピレン含量 (重量%)	45	45	45	40	35	43	35	28	41	31
ムーニー粘度	45	58	45	45	48	45	40	90	55	44
ヨウ素価	30	30	20	30	30	30	20	15	30	27
シクロヘキサン不溶分 (重量%)	7.0	7.0	7.8	6.2	8.2	5.8	8.0	10.5	4.0	3.0
C _H - C _L (重量%)	6.0	6.2	6.1	4.7	6.8	0.0	19.0	3.0	0.0	2.2
H _s	71	72	67	72	72	71	71	75	70	71
T _s (kgf/cm ²)	200	205	200	200	210	190	200	220	200	190
E _s (%)	250	260	280	250	250	250	280	290	260	250
C.S. ** (JIS 法) (%)	7.0	6.5	9.0	7.2	7.4	7.0	12.0	18.2	7.0	7.1
C.S. (N法) (%)	14.8	13.0	20.0	15.0	15.5	14.8	55.0	64.3	14.8	14.9
混練性 *	◎	○	◎	◎	◎	×	◎	△	×	×
締代低下率 (%)	18.0	16.2	24.4	18.5	19.4	18.1	67.8	78.4	18.0	18.2

*1 ◎…極めて良好 (バンパリー排出後20秒以内でロールに巻き付く) …カーボン分散 極めて良好

○…良好 (バンパリー排出後40秒以内でロールに巻き付く) …カーボン分散 良好

△…不良 (生地温を冷却すればロールに巻き付く) …カーボン分散 やや不良

×…極めて不良 (バッキングが著しく巻き付かない) …カーボン分散 不良

*2 圧縮永久歪 (Compression Set)

実施例 6～10, 比較例 6～8

エチレン-αオレフィン-ジエン共重合体として第2表にEPDM 1およびEPDM 2として示す2種類のものを用い、下記に示すゴムの基本配合に従い実施例 6～10および比較例 6～8のゴム組成物を作製した。

ゴムの基本配合

配合成分	配合量 (重量部)
EPDM 1	変種変量
EPDM 2	変種変量
FEF カーボンブラック (粒径40～50ミクロン)	45
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
ジクミルペロオキシド (40%含有物)	6

上記配合のゴム組成物を、混練した後、トランスファー成形により、リング状のマスターシリンダー用カップを得た (加硫温度 170℃×10分)。これらを前記の条件で、作動耐久性試験をし、締代低下率を測定した。また製品と同一条件でテス

トピースを作成し、前記の物性試験を行った。得た結果を第2表に併記する。

第 2 表

		実 施 例					比 較 例		
		6	7	8	9	10	6	7	8
EPDM1/EPDM2		50/50	70/30	60/40	30/70	30/70	70/30	85/15	50/50
EPDM 1	エチレン含有 (重量%)	55	55	60	60	65	65	72	60
	プロピレン含有 (重量%)	45	45	40	40	35	35	28	40
	ムーニー粘度	45	45	55	45	40	45	90	65
	ヨウ素価	32	32	32	34	34	30	15	30
	シクロヘキサン不溶分 (重量%)	7.0	7.0	8.1	9.0	9.0	11.0	10.5	3.0
$C_H - C_L$ (重量%)		6.5	6.5	7.5	10.2	10.5	18.0	3.0	0.0
混 合 後	エチレン含有 (重量%)	55	55	58	59	58	62	69	58
	プロピレン含有 (重量%)	45	45	42	41	42	38	31	42
	ムーニー粘度	50	48	55	52	50	48	84	60
	ヨウ素価	33	33	33	34	34	31	18	32
	シクロヘキサン不溶分 (重量%)	6.0	6.4	6.8	6.1	6.2	9.2	10.1	3.9
$C_H - C_L$ (重量%)		5.4	5.8	6.1	5.9	5.8	13.2	2.4	1.0
物 性	H_s	71	71	71	72	72	73	74	71
	T_g (kgf/cm ²)	200	200	205	200	200	185	220	200
	E_s (%)	260	260	270	270	260	210	270	240
	$C.S.^{**}$ (JIS 法)	7.4	7.3	7.1	7.1	7.1	13.0	18.0	7.4
	$C.S$ (N法)	15.9	16.2	15.2	15.5	15.9	58.0	64.0	16.0
混練性 *		◎	◎	○	○	◎	△	×	×
繰代低下率 (%)		19.1	19.4	18.5	18.8	19.1	75.3	76.1	19.5

EPDM2

エチレン 55
プロピレン 45
ムーニー粘度 55
ヨウ素価 34
シクロヘキサン不溶分 4.9
 $C_H - C_L$ 4.0

*1 ◎…極めて良好 (バンパリー排出後20秒以内でロールに巻き付く) …カーボン分散 極めて良好
○…良好 (バンパリー排出後40秒以内でロールに巻き付く) …カーボン分散 良好
△…不良 (生地温を冷却すればロールに巻き付く) …カーボン分散 やや不良
×…極めて不良 (パッキングが著しく巻き付かない) …カーボン分散 不良

*2 圧縮永久歪 (Compression Set)

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明によると液圧シリンダー用シール部品が、エチレン-αオレフィン-ジエン共重合体ゴム(EPDM) 100重量部、カーボンブラック30~80重量部、パーオキサイド1.0~5.0重量部を主成分とし、該カーボンブラックの粒子径が25ミリ micron以上 55 ミリ micron以下であり、かつ成型されたゴム組成物の沸騰ベンゼン中抽出分が10重量%以下であり、かつEPDMが (i) エチレン含量50重量部以上、65重量部未満、α-オレフィン含量35重量%以上、50重量%未満、ムーニー粘度35~60、(ii) EPDMのシクロヘキサン不溶分が5~10重量%、(iii) エチレンの組成分が9.0重量% $>C_H - C_L >5.0$ 重量%である条件を満足するゴム組成物により形成されているため、ゴム組成物の混練性と耐ヘタリ性の著しい改善に基づき、シール部品は長期間にわたり、安定でシール機能に優れるという効果が得られる。